

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2003061338
PUBLICATION DATE : 21-02-03

APPLICATION DATE : 06-08-01
APPLICATION NUMBER : 2001237469

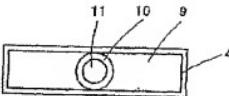
APPLICANT : UBE IND LTD;

INVENTOR : UEKI AKIRA;

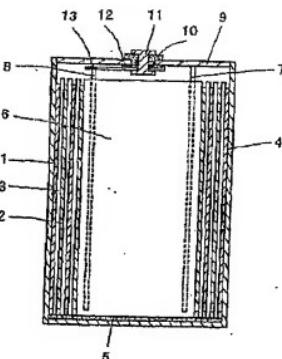
INT.CL. : H01M 10/40 H01M 4/62

TITLE : NONAQUEOUS SECONDARY
BATTERY

(a)



(b)



ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a nonaqueous secondary battery having high safety to an overcharge and excellent high-temperature storage characteristics.

SOLUTION: In this nonaqueous secondary battery with a positive electrode, a negative electrode and an electrolyte, the electrolyte contains an aromatic compound (A) wherein an alkyl group is bonded to a benzene ring, and an aromatic or heterocyclic compound (B) oxidized at an electric potential lower than the aromatic compound (A). The content of the compound (B) is 0.5-10 wt.% to the content of the aromatic compound (A). Preferably, the content of the aromatic compound (A) in the electrolyte is 1-10 wt.%. In the nonaqueous secondary battery, a carbon material is used as a conductive auxiliary of the positive electrode, and preferably, its amount in a positive electrode mixture is 1-5 wt.%. Preferably, the nonaqueous secondary battery is applied to a square battery or a laminate battery.

COPYRIGHT: (C)2003,JPO

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-51338

(P2003-51338A)

(13)公開日 平成15年2月21日 (2003.2.21)

(51)InCL¹

種別記号

H 01 M 10/40
4/62

P I

H 01 M 10/40
4/62

テ-73-***(参考)

A 5 H 0 2 9
Z 5 H 0 5 0

審査請求 未請求 請求項の数7 O.L (全8頁)

(21)出願番号 特願2001-237469 (P2001-237469)

(71)出願人 000000810

(22)出願日 平成13年8月6日 (2001.8.6)

日立マクセル株式会社
大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号

(71)出願人 000000206

宇部興産株式会社
山口市宇部市大字小串1978番地の88

(72)発明者 喜多 房次

大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号 日立マ
クセル株式会社内

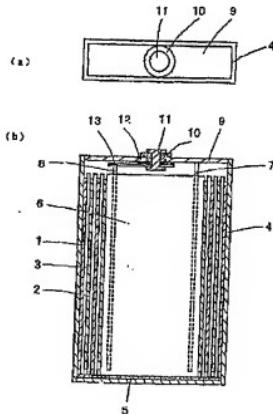
(74)代理人 10007804

弁理士 三輪 雄道

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 非水二次電池

(57)【要約】

【課題】過充電の安全性が高く、かつ高耐震特性が
優れた非水二次電池を提供する。【解決手段】正極、負極および電解質を有する非水二
次電池において、上記電解質中にベンゼン環にアルキル
基が結合した芳香族系化合物(A)と上記芳香族系化合物
(A)より低い電位で酸化される芳香族系または複雑
環系化合物(B)を含有させ、上記化合物(B)の含有量を
上記芳香族系化合物(A)の含有量に対して0.5
重量%以上10重量%以下にする。上記芳香族系化合物
(A)の電解質中の含有量としては1重量%以上10重
量%以下が好ましく、また、上記非水二次電池において
は、正極の導電助剤として炭素材料を用い、その正極合
剤中の量を1重量%以上5重量%以下にすることが好ま
しい。そして、この非水二次電池は角形電池またはラミ
ネート電池に適用することが好ましい。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極および負極を有し、電解質中にベンゼン環にアルキル基が結合した芳香族系化合物（A）と上記芳香族系化合物（A）より低い電位で酸化される芳香族系または複素環系化合物（B）を含有し、上記化合物（B）の含有量が上記芳香族系化合物（A）の含有量に対して0.5重量%以上10重量%以下であることを特徴とする非水二次電池。

【請求項2】 ベンゼン環にアルキル基が結合した芳香族系化合物（A）の電解質中の含有量が1重量%以上10重量%以下である請求項1記載の非水二次電池。

【請求項3】 正極の導電助剤として炭素材料を用い、その正極合剤中の量が1重量%以上5重量%以下であり、ベンゼン環にアルキル基が結合した芳香族系化合物（A）のベンゼン環に結合した炭素が水素を有することを特徴とする請求項1または2記載の非水二次電池。

【請求項4】 電解質中にイオウ化合物を含有することを特徴とする請求項1記載の非水二次電池。

【請求項5】 電解質中にベンゼン環にアルキル基が結合した芳香族系化合物（A）が3重量%以上7重量%以下で含有され、上記芳香族系化合物（A）より低い電位で酸化される芳香族系または複素環系化合物（B）が上記芳香族系化合物（A）に対して1重量%以上5重量%以下で含有されていることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の非水二次電池。

【請求項6】 電池が角形電池であることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の非水二次電池。

【請求項7】 電池がラミネート電池であることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の非水二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、非水二次電池に関し、さらに詳しくは、過充電時の安全性が高く、かつ高温貯蔵特性が優れた非水二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】リチウムイオン電池に代表される非水二次電池は、高電圧、高エネルギー密度であることからその需要がますます増えている。しかし、高エネルギー密度になるにつれて安全性が低下していくため、安全性の向上も高エネルギー密度の電池ではより必需となる。また、通常の対策ではエネルギー密度が低下する傾向にあるため、エネルギー密度を維持した状態で安全性を向上させる方法の出現が要望されている。

【0003】上記のような要望に応えるべく、これまでにも、高電圧で重合し過充電時の安全性を向上させる化合物としてビフェニル（特開平9-171840号公報）やシクロヘキシルベンゼン（特開2001-015153公報）が提案されている。これらの添加剤は過充電時にガスを発生して電流遮断弁を作動させやすくなることによって安全性を確保するものである。

【0004】しかしながら、角形電池では、通常、電流遮断弁が設置されていないため、それらの添加剤による安全性向上効果は充分に満足すべきものとはいえないかった。例えば、本発明者が発明したところ、少量つまり2重量%程度の添加では過充電時の安全性を向上させる効果が少なく、また、充電装置では添加剤そのものの安定性が充分でないため、電池を高温で長時間放置しておくと、正極と電解液溶媒とが反応して電解液溶媒が分解し、その電解液溶媒の分解によって発生するガスにより電池に膨れが生じるという問題が現っていた。

【0005】上記のように電解質の分解が生じ、電池内部にガスが発生した場合、方形電池では外装材としての電池ケースの耐圧性が優れているので、電池内圧の上昇などでどまるものの、角形電池やラミネート電池（アルミニウム箔などの金属箔を芯とするラミネートフィルムを外装した電池）では、外装材の耐圧性が充分でないため、電池にふくれ（割れ）が生じて、電池の外形寸法が変化し、そのため電池が所定のスペース内に収まりにくくなったり、外観を損なうことになる。したがって、貯蔵時のガス発生が少なく、かつ過充電時の安全性を向上できる手段の確立が望まれる。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記のような非水二次電池における問題点を解決し、過充電時の安全性が高く、かつ高温貯蔵時のガス発生が少なく、高温貯蔵特性が優れた非水二次電池を提供できることを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、電解質中にベンゼン環にアルキル基が結合した芳香族系化合物（A）と上記芳香族系化合物（A）より低い電位で酸化される芳香族系または複素環系化合物（B）を含有せず、かつ上記化合物（B）が芳香族系化合物（A）に対して0.5重量%以上10重量%以下の割合で含有せることによって、上記課題を解決したものである。

【0008】また、本発明においては、正極の導電助剤として炭素材料を用い、その正極合剤中の量を1重量%以上3重量%以下にすること、ベンゼン環にアルキル基が結合した芳香族系化合物（A）のベンゼン環と結合した炭素が水素を有していること、電解質中にイオウ化合物を含有していること、ベンゼン環にアルキル基が結合した芳香族系化合物（A）が3重量%以上7重量%以下で電解質中に含有され、上記芳香族系化合物（A）より低い電位で酸化される芳香族系または複素環系化合物（B）が上記芳香族系化合物（A）に対して0.1重量%以上5重量%以下で含有されていること、非水二次電池が角形電池であるか、またはラミネート電池であることなどを好ましい態様とする。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明においては、電解質中にベ

ンゼン環にアルキル基が結合した芳香族系化合物(A)と上記芳香族系化合物(A)より低い電位で酸化される芳香族系または複素環系化合物(B)を含有していることが必要であるが、上記芳香族系化合物(A)としては、例えば、シクロヘキシルベンゼン、イソアロビルベンゼン、n-ブチルベンゼン、オクチルベンゼン、トルエン、キシリソ、それらの誘導体などが挙げられるが、特にベンゼン環と結合した炭素が水素を有するシクロヘキシルベンゼンやその誘導体などが過充電時の安全性を向上させることから好ましい。また、アルキル基はある程度長く(炭素数4以上)、分岐構造など立体的にかさばる構造であることが好ましく、このような芳香族系化合物(A)の中では、特にシクロヘキシルベンゼンやその誘導体などが好ましい。

【0010】上記芳香族系化合物(A)の電解質中の含有量としては、1重量%以上が好ましく、3重量%以上がより好ましく、4重量%以上がさらには好ましく、また、1重量%以下が好ましく、7重量%以下がより好ましく、6重量%以上がさらには好ましい。すなわち、上記芳香族系化合物(A)の電解質中の含有量は上記のように1~10重量%の範囲にすることによって、高温貯蔵による電池の耐久を抑制しながら安全性を向上させることができる。特に上記芳香族系化合物(A)の電解質中の含有量が3重量%以上になると安全性が大きくなり向上する。

【0011】また、上記化合物(B)は上記芳香族系化合物(A)より低い電位で酸化される芳香族系または複素環系化合物があるが、この化合物(B)としては、例えば、芳香族系化合物(A)がシクロヘキシルベンゼン、イソアロビルベンゼン、n-ブチルベンゼン、オクチルベンゼン、トルエン、キシリソのいずれかある場合、ビフェニル、ジフェニルメタン、ジフェニルエーテル、ナフタレン、フランなどが挙げられ、特に芳香族環を有するものが好ましく、とりわけビフェニルが好ましい。この化合物(B)の芳香族系化合物(A)に対する割合は1重量%以内であることが必要であり、5重量%以下が好ましく、2、5重量%以下がより好ましく、また、5重量%以上であることが必要であり、1重量%以上が好ましく、2重量%以上がより好ましい。この化合物(B)の作用については、現在のところ必ずしも明確ではないが、以下のように推定される。すなわち、化合物(B)を芳香族系化合物(A)に対して少量混合することで充電時に芳香族系化合物(A)より先に正極の活性部位と反応して、正極の活性部位を一部酸化するとともに、正極の表面に薄い皮膜を形成することによって、芳香族系化合物(A)の正極上の反応を調整するので、電池の膨張のものを抑制するものと考えられる。化合物(B)が芳香族系化合物(A)に対して多くなると、化合物(B)も電池に影響を及ぼすことになるので、前記のように芳香族系化合物(A)に対

して10重量%以下であることが必要である。化合物(B)が少なすぎると正極の活性部位の放電が不充分になつたり充分な膜の形成ができないくなるため、ある程度の量が混合されていることが必要であり、そのため、前記のように芳香族系化合物(A)に対して0、5重量%以上であることが好ましい。

【0012】本発明において、電解質としては、液状電解質、ゲル状電解質のいずれも用いることができるが、本発明の効果は、一般に電解質と呼ばれている液状電解質を用いる場合に特に顕著に発現するので、この液状電解質について「電解液」という表現で詳細に説明する。

【0013】電解液としては、有機溶媒にリチウム塩などの電解質を溶解させることによって調製した非水系の電解液が用いられるが、その有機溶媒としては、例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネートなどの脂肪族エステルや、アーピクロラクトン、酢酸メチルなどのエステル類などを用いることができる。また、それ以外に、1,3-ジオキソラン、1,2-ジメティキシエタンなどのエーテル類、スルホランなどの硫黄化合物、含窒素化合物、含珪素化合物、含フッ素化合物、含リン化合物などの有機溶媒を単独でまたは2種以上混合して用いることができる。

【0014】電解液の調製にあたって、有機溶媒に溶解させる電解質としては、例えば、LiPF₆、LiC₂SO₃などのLiC_nF_{2n+1}SO₃(n>1)、LiClO₄、LiBF₄、LiAsF₆、(C_nF_{2n+1}SO₃)_m(C_nF_{2n+1}SO₃)NLi(m,n≥1)、(RfOSO₃)₂NLi(Rfは炭素数が2以上のハロゲンを含むアルキル基であって、Rfは同一であってもよいし、異なるものであってもよいし、Rf同士が互いに結合していくてもよい、例えばポリマー状に結合してもよい。このRfがポリマー状に結合したものとしては、例えば、(CH₂-(CF₃)₂-CH₂OSO₃N(Li)₂SO₃O₃)_n(nは整数)がある)などをそれぞれ単独で用いることができるし、また、2種以上を併用することができるが、特にLiPF₆や炭素数2以上の含フッ素有機リチウム塩などが好ましい。そして、これらの電解質濃度は前記有機溶媒に通常0.1~2mol/L程度溶解させることができ。

【0015】ゲル状電解質は、前記電解液をポリマーでゲル化したものに相当するが、その電解液のゲル化にあたっては、例えば、ポリフッ化ビニリデン、ポリアレノンオキサイド、ポリアクリルニトリル、フッ化ビニリデン-6フッ化プロピレン共重合体などの直鎖状のポリマーを用い、その直鎖状のポリマーを加熱することにより電解液に溶解させた後、冷却することによって電解液をゲル化する方法や、紫外線などの活性光線で重合可能なモノマー又はアレボリマーなどを電解液に溶解させ、その

モノマーやプレポリマーなどを溶解させた電解液に活性光線を照射することによりモノマーやプレポリマーなどをポリマー化し、そのポリマーによって電解液をゲル化する方法などが採用される。

【0016】また、電解質中にイオウ化合物を含有させておくと、電池の耐久性をより少なくすることができるところから好ましい。上記イオウ化合物としては、特に一〇 SO₂一結合を有するものが好ましく、そのようなイオウ化合物の具体例としては、例えば、1、3-アプロパンスルトン、メチルエチルスルフォネート、ジエチルサルフェートなどが挙げられ、特に1、3-アプロパンスルトンが好ましい。そして、このイオウ化合物の電解質中の含有量としては、0、5重量%以上が好ましく、1重量%以下がより好ましく、また、1重量%以下が好ましく、5重量%以下がより好ましい。

【0017】本発明において、正極活物質としては、例えば、LiCO₂などのリチウムカバルト酸化物、LiMn₂O₄などのリチウムマンガ酸化物、LiNiO₂などのリチウムニッケル酸化物、LiNi_{1-x}Co_xO₂のNの一部をCoで置換したLi_{1-x}Ni_xO₂(0 < x < 1)、酢酸マングン、五酸化ハナジウム、クロム酸化物などの金属酸化物や、二硫化チタン、二硫化モリブデンなどの金属硫化物が用いられるが、特にLiNiO₂、LiCoO₂、LiMn₂O₄、Li_{1-x}Ni_xO₂などのように充電されたときに正極の端电压が少し基準で4、2V以上を示すリチウム複合酸化物が好ましく、特にLi基準で4、3V以上を示すリチウム複合酸化物が好ましい。

【0018】正極の作製にあたって、上記正極活物質以外にも、導電助剤とバインダーが用いられるが、その導電助剤としては、種々のものを用い得るが、特に炭素材料を用い、その正極合剤(つまり、正極活物質等導電助剤とバインダーとの混合物)中の量を5重量%以下にすることが好ましい。これは正極合剤中における導電助剤としての炭素材料の量が5重量%よりも多くなると、充電状態の電池溶媒との反応によりガスが発生するおそれがあるからであり、そのため、導電助剤としての炭素材料の量は、正極合剤中で5重量%以下にすることがより好ましく、2、5重量%以下とすることがさらに好ましく、また、少なすぎると正極の導電性が低下して電池特性を低下させる傾向があるので、1重量%以上が好ましく、1、5重量%以上がより好ましく、2重量%以上がさらに好ましい。

【0019】そして、この正極の導電助剤の炭素材料としては、特に限定されることはないものの、結晶性の低いカーボンブラックを用いると高温貯蔵時の電池の膨れを抑制できることから好ましく、また、この結晶性の低いカーボンブラックに結晶性の高い黒鉛を一部併用すると導電性が向上し、導電助剤の使用量を低減できることから好ましい。このように、導電助剤として結晶性の低

いカーボンブラックと結晶性の高い黒鉛とを併用する場合、結晶性の低いカーボンブラックの量を全導電助剤中の50重量%以上にすることが好ましく、70重量%以上にすることがより好ましく、また、95重量%以下にすることが好ましく、80重量%以下にすることがより好ましい。

【0020】また、正極を作製するに当たり、バインダーとしては、例えば、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリアクリル酸、ステレンブタジエンゴム、フッ素ゴムなどを用いることができる。

【0021】正極は、上記正極活物質に導電助剤やバインダーなどを加えて混合して正極合剤を調製し、その正極合剤を溶剤に分散させて正極合剤合有ペーストを調製し(バインダーはあらかじめ溶剤に溶解または分散させておいてから、正極活物質や導電助剤などを混合してもよい)、その正極合剤合有ペーストをアルミニウム箔などからなる正極集電体に塗布し、乾燥して正極合剤層を形成し、必要に応じて加圧して調厚する工程を経ることによって作製される。ただし、正極の作製方法は、上記例示のものに限られることなく、他の方法によってもよい。

【0022】負極には、その活物質として、炭素材料またはLi挿入可能な材料などが用いられるが、その炭素材料としては、例えば、黒鉛、熱分解炭素類、コクス類、グラス状炭素類、有機高分子化合物の焼成体、メソカーボンマイクローズ、炭素繊維、活性炭、グラファイト、炭素コロイドなどが好適に用いられ、また、Li挿入可能な材料としては、Liが挿入可能な金属酸化物や金属炭化物などが挙げられ、そのLiが挿入可能な金属酸化物としては、例えば、スズやシリコンを含む金属酸化物(例えば、SnO₂、SiO₂など)などが好適に用いられる。

【0023】負極は、上記負極活物質に前記正極の場合と同様のバインダーや必要に応じて導電助剤などを加えて混合して負極合剤を調製し、その負極合剤を溶剤に分散させて負極合剤合有ペーストを調製し(バインダーはあらかじめ溶剤に溶解または分散させておいてから正極活物質などを混合してもよい)、その負極合剤合有ペーストを負極集電体に塗布し、乾燥して負極合剤層を形成し、必要に応じて加圧して調厚する工程を経ることによって作製される。ただし、負極の作製方法は、上記例示のものに限られることなく、他の方法によってもよい。

【0024】正極や負極の作製にあたって用いる集電体としては、アルミニウム、鋼、ニッケル、ステンレス鋼などの箔、バンチングメタル、鋼、エキスパンدمタルなどを挙げられるが、正極集電体としてはアルミニウム箔が特に好適に用いられ、負極集電体としては銅箔が特に好適に用いられる。

【0025】前記正極と負極は、通常、その間にセパレータを介在させて巻き構造の積層体にしたり、

折り曲げや複数層の積層などによって積層体にされるが、高容量化を図るためにには、前記電極積層体の単位体積当たりの放電容量は $1.30 \text{ mAh} / \text{cm}^3$ 以上であることが好ましい。本発明において、電極積層体の体積とは、正極・負極およびセパレーターを折り脚めてもしくは積層したもののまたは正極・負極およびセパレーターを巻回したもののが高体積（ただし、タブなどを取り付けているものにあっては、そのタブなどの高体積も含む）であって、後者のように巻回したものにあっては、巻回に際して使用した幅に基づく巻回体中心部の透孔などは体積とはしては含まない。特に正極・負極およびセパレーターなどが占める体積であって、これら3つの体積は電池の容量を決定する重要な要素であり、電池の大きさにかかわらず、電極積層体の単位体積当たりの放電容量（放電容量／電極積層体の体積）を計算することによって、電池の容量密度を比較することができます。また、ここでいう放電容量とは、その電池の標準使用条件で充放電させた場合の放電容量である。なお、標準使用条件とは、 2.5°C において 1C （その電池を1時間で放電できる電流）で 4.2 V に達するまで充電し、 4.2 V に達した後は、 4.2 V の定電圧で2.5時間充電し、その後電気後、 0.2°C で 2.75 V まで放電を行うことを意味し、そのときの放電容量を規定し、電極積層体の単位体積当たりの放電容量を求める。そして、より高容量化を図るという観点からすれば、電極積層体の単位体積当たりの放電容量は $1.40 \text{ mAh} / \text{cm}^3$ 以上がより好ましく、 $1.50 \text{ mAh} / \text{cm}^3$ 以上がさらに好ましい。

【0026】本発明の非水二次電池の形態は、特定のものに限られることないが、本発明は、従来技術では電池駆動が生じやすい角形電池やラミネート電池においても、その高温膨張による電池駆動を抑制することができるので、本発明は、角形電池やラミネート電池に適用する場合に、その効果を顕著に発現する。

【0027】

【実施例】つぎに、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明する。ただし、本発明はそれらの実施例のみに限定されるものではない。

【0028】実施例1

まず、 LiPF_6 をエチレンカーボネットで溶解させたのち、メチルエチカルカーボネットを加えて混合し、エチレンカーボネットとメチルエチカルカーボネットとの体積比が1:2の混合浴媒に LiPF_6 を 1.2 mol/l 相当溶解させ、さらに添加剤としてシクロヘキシルベンゼンを全体中の4重量%、ビフェニルを全体中の0.1重量%および1.3-プロパンスルфонトを全体中の2重量%になるように加えて溶解させ、上記添加剤を含有する電解液を調製した。なお、上記ビフェニルの含有量はシクロヘキシルベンゼンの含有量に対して2.5重量%であった。

【0029】正極の作製にあたっては、 LiCoO_2 9

3.5重量部にカーボンブラック2重量部と黒鉛（ロンザ社製KS-6（商品名））0.5重量部を加えて混合し、得られた混合物をあらかじめポリフッ化ビニリデン4重量部をN-メチルピロリドンに溶解させておいた溶液に加えて混合して正極合剤含有ペーストを調製した。得られた正極合剤含有ペーストを厚さ $1.5 \mu\text{m}$ のアルミニウム箔からなる正極集電体の片面に均一に塗布し（ただし、作製後の正極をセパレーターを介して負極と巻回した巻回構造の電極積層体において、負極と対向しない最内周部の内面側となる部分には正極合剤含有ペーストを塗布しなかった）、乾燥して正極合剤層を形成し、その後、ローラープレス機により加圧して調厚した後、所定の大きさに切断し、リード体を溶接して、帶状の正極を作製した。なお、上記正極合剤中ににおける導電助剤（カーボンブラックと黒鉛）の量は2.5重量%であった。

【0030】これは別に、メソカーボンマイクロピーザ9.5重量部を、あらかじめポリフッ化ビニリデン5重量部をN-メチルピロリドンに溶解させておいた溶液に

加えて混合して負極合剤含有ペーストを調製した。得

られた負極合剤含有ペーストを厚さ $1.0 \mu\text{m}$ の繊維からなる負極集電体の片面に塗布し（ただし、作製後の正極をセパレーターを介して正極と巻回した巻回構造の電極積層体において、正極と対向しない最外周部の外周側には負極合剤含有ペーストを塗布しなかった）、乾燥して負極合剤層を形成し、その後、ローラープレス機により加圧して調厚し、所定の大きさに切断後、リード体を溶接して、帶状の負極を作製した。

【0031】つぎに、上記の正極と負極のそれぞれに集電タブを取り付け、それらの正極と負極を厚さ $20 \mu\text{m}$

の繊孔性ポリエチレンフィルムからなるセパレーターを介

して重ね、満巻回に巻回した後、扁平状になるように加

圧して扁平状巻回構造の電極積層体としたのち、範様テ

ープを取り付け、外寸が $5\text{ mm} \times 30\text{ mm} \times 1.8\text{ mm}$

の角形の電池ケース（厚み（奥行き）5mm、幅30mm、高さ 1.8 mm の角形の電池ケース）内に挿入し、リ

ード体の溶接し封口用蓋板の電池ケースの開口端部への

レーザー溶接を行い、封口用蓋板に設けた電解液注入口

から前記の電解液を電池ケース内に注入し、電解液がセ

パレーターなどに充分に浸透した後、電解液注入口を封止

して密閉状態にした後、予備充電、エイジングを行い、

図1に示すような構造で図2に示すような外観を有する

角形の非水二次電池を作製した。

【0032】ここで図1～2に示す電池について説明す

ると、正極1と負極2は前記のようにセパレーター3を介

して満巻回に巻回した後、扁平状になるように加圧して

扁平状態巻回構造の電極積層体6として、角形の電池ケー

ス4に上記電解液とともに収容されている。ただし、図

1では、煩雑化を避けるため、正極1や負極2の作製に

あたって使用した集電体としての金属性箔や電解液などは

図示していない。

【0033】電池ケース4はアルミニウム合金製で電池の外装材となるものであり、この電池ケース4は正極端子を兼ねている。そして、電池ケース4の底部にはボリテトラフルオロエチレンシートからなる絶縁体5が配置され、前記正極1、負極2およびセパレーター3からなる扁平状巻回構造の電池積層体6からは正極1および負極2のそれぞれ一端に接続された正極リード体7と負極リード体8が引き出されている。また、電池ケース4の開口部を封口するアルミニウム合金製の蓋板9にはボリテラビレン製の絶縁パッキン9.0を介してステンレス鋼製の端子11が取り付けられ、この端子11には絶縁体12を介してステンレス鋼製のリード板13が取り付けられている。

【0034】そして、この蓋板9は上記電池ケース4の開口部に押入され、両者の接合部を溶接することによって、電池ケース4の開口部が封口され、電池内部が密閉されている。

【0035】この実施例1の電池では、正極リード体7を蓋板9に直接接続することによって電池ケース4と蓋板9が正極端子として機能し、負極リード体8をリード板13に接続し、そのリード板13を介して負極リード体8と端子11とを導通させることによって端子11が負極端子として機能するようになっているが、電池ケース4の材質などによっては、その正負が逆になる場合もある。

【0036】図2は上記図1に示す電池の外観を模式的に示す斜視図であり、この図2は上記電池が角形電池であることを示すことを目的として図示されたものであって、この図2では電池は概略的に示しており、電池の構成部材のうち特定のものしか図示していない。また、図1においても、電池積層体の内周側の部分は断面にしていない。

【0037】実施例2

1. 3-プロパンスルトンを含有させなかつた以外は実施例1と同様に電解液を調製し、その電解液を用いた以外は実施例1と同様に角形の非水二次電池を作製した。

【0038】比較例1

シクロヘキシリベンゼンを含有させなかつた以外は実施例1と同様に電解液を調製し、その電解液を用いた以外は実施例1と同様に角形の非水二次電池を作製した。

【0039】比較例2

ビフェニルを含有させなかつた以外は実施例1と同様に電解液を調製し、その電解液を用いた以外は実施例1と同様に角形の非水二次電池を作製した。

【0040】上記実施例1～2および比較例1～2の電池を、室温、1CmAで3.0Vまで放電させ、1Cの定电流で電池電圧が4.2Vに達するまで充電し、さら

に4.2Vの定電圧で2.5時間充電した後、0.2CmAで3.0Vまで放電させて放電容量を測定した。その放電容量を電池積層体の基底層(電極・セパレーター、タブの体積の総和)で割って電池積層体の単位体積当たりの放電容量($\text{mAh} \cdot \text{cm}^{-3}$)を求めた。その結果を表1に示す。なお、上記のように4.2Vまで充電したときの正極電位は1.1V基準で4.3Vであった。

【0041】過充電時の安全性については、以下に示すように試験を行った。まず、電池を1CmAの定電流で電池電圧が4.2Vに達するまで充電し、さらに4.2Vの定電圧で2.5時間充電した後、6Vを上限電圧として0.5A、1A、2A、5Aの電流値で過充電した。その過充電時に、電池の表面温度が135°C以下であった最大電流を過充電安全電流値とした。その結果を表1に示す。

【0042】また、貯蔵特性については、以下に示すように試験を行った。まず、電池を25°Cで1CmAの定電流で電池電圧が4.2Vに達するまで充電し、さらに4.2Vの定電圧で2.5時間充電した後、1CmAで3.0Vまで放電させた。その後、1CmAの定電流で4.2Vまで充電し、さらに4.2Vの定電圧で2.5時間充電し、電池の厚みを測定した。その後、60°Cの恒温槽に20日間放置した後、電池の厚みを測定し、電池厚みの変化率を下記の式により求めた。その結果を表1に示す。

【0043】電池厚みの変化率(%) = [(貯蔵後の電池厚み) ÷ (貯蔵前の電池厚み) × 100] - 100

【0044】さらに、前記実施例2において、電解液中に含有させた添加剤の酸化電位についても調べた。その測定は電位ステップ法により以下に示すように行った。作用面に直径0.3mmの白金線を用い、対極および参照極にリチウムを用い、装置としては充放電装置(TOSCAT-3100U(商品名)、東洋システム社製)を用いた。測定条件は、リチウム基準で3Vから上限電流0.2mAの定電流充電を行い、電流値が5μAになった場合に次の電圧に上昇させた。なお、電解液としては、エチレンカーボネットとメチルエチルカーボネットの体積比が1:2の混合溶媒にLiPF₆を1.2mol/L相当溶解せ、添加剤を1重量%溶解させたものを用いた。そして、電流値が5μA以下にならない電位を酸化電位とした。上昇電位値は0.03Vであった。その結果、シクロヘキシリベンゼンの酸化電位は4.62Vであり、ビフェニルの酸化電位は4.54Vであった。

【0045】

【表1】

	電極積層体の単位体積当たりの放電容量 (mAh/cm ³)	過充電安全電流値 (A)	貯蔵による電池厚みの変化率 (%)
実施例1	151	5以上	6.1
実施例2	151	5以上	8.2
比較例1	150	0.5	8.3
比較例2	150	5以上	10.2

【0046】表1に示すように、実施例1～2の電池は、シクロヘキシリベンゼンを含有せなかつた比較例1の電池に比べて、過充電安全電流が1.0倍以上大きく、過充電時の安全性が高く、また、ビフェニルを含有せなかつた比較例2の電池との対比から明らかなように、60°Cという高温での貯蔵においても、電池の耐れを抑制することができてい。そして、実施例1～2の電池の中で特性を比較すると、1.3-プロパンスルトーンを含有せなかつた実施例1の電池の方が1.3-プロパンスルトーンを含有せなかつた実施例2の電池より高溫貯蔵による電池の耐れをより適切に抑制することができた。

【0047】また、比較例1～4の電池についても言及しておくと、シクロヘキシリベンゼンを含有せなかつた比較例1の電池では、過充電安全電流が小さく、過充電の安全性が低く、また、ビフェニルを含有せなかつた比較例2の電池では、高温での貯蔵により電池膨れの増加が認められた。なお、電極積層体の単位体積当たりの放電容量について、いずれも150mAh/cm³という高容量であり、本発明では、そのような高容量の非水二次電池において、過充電時の安全性を高め、高溫貯蔵特性を向上させることができた。

【0048】

【発明の効果】以上説明したように、本発明では、過充電時の安全性が高く、かつ高溫貯蔵特性が優れた非水二次電池を提供することができた。

【図面の簡単な説明】

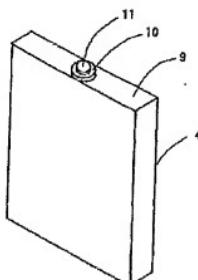
【図1】本発明に係る非水二次電池の一例を模式的に示す図で、(a)はその平面図、(b)はその部分縦断面図である。

【図2】図1に示す非水二次電池の斜視図である。

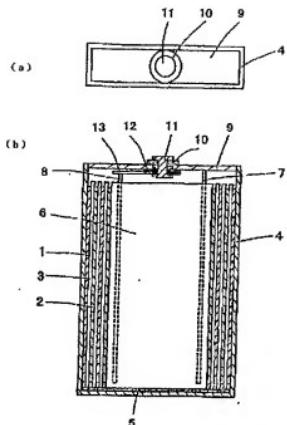
【符号の説明】

- 1 正極
- 2 負極
- 3 セパレータ
- 4 電池ケース
- 5 絶縁体
- 6 電極積層体
- 7 正極リード体
- 8 負極リード体
- 9 蓋板
- 10 電子接続部
- 11 電子接続部

【図2】



【図1】



フロントページの続き

(72) 発明者 坂田 英郎
大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マ
クセル株式会社内
(72) 発明者 上利 株樹
大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マ
クセル株式会社内
(72) 発明者 安部 浩司
山口県宇部市大字小串1978番地の10 宇部
興産株式会社宇部ケミカル工場内

(72) 発明者 植木 明
山口県宇部市大字小串1978番地の10 宇部
興産株式会社宇部ケミカル工場内
F ターム(参考) 5H029 AJ04 AJ12 AK02 AK03 AK05
AL02 AL06 AL07 AL08 AM00
AM02 AM03 AM04 AM05 AM07
AM16 BJ02 BJ04 BJ14 HJ01
5H050 AA03 AA10 AA15 BA17 CA02
CA05 CA08 CA09 CA11 C002
CB07 CB08 CB09 DA10 EA09
EA10 HA01